

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Dezember 2001 (27.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/98389 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/06524**

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Juni 2001 (08.06.2001)

Hans-Michael [DE/DE]; Hermann-Löns-Strasse 12,
53639 Königswinter (DE). **RAFFEL, Reiner** [DE/DE];
Muschbungert 2, 53721 Siegburg (DE). **SCHAMBERG,**
Martin [DE/DE]; Beethovenstrasse 22, 53773 Hennef
(DE).

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(74) Anwalt: **DROPE, Rüdiger**; Bayer Aktiengesellschaft,
51368 Leverkusen (DE).

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(30) Angaben zur Priorität:
100 30 384.6 21. Juni 2000 (21.06.2000) DE

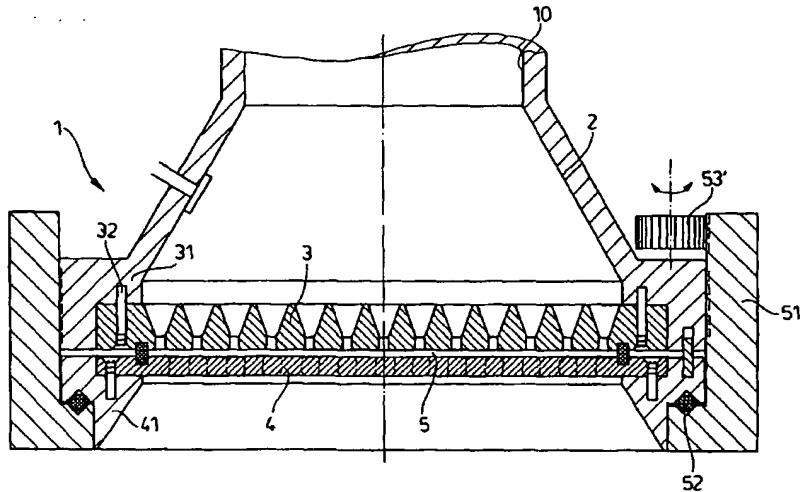
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **HENNECKE GMBH** [DE/DE]; 51379 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SULZBACH,**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF BLOCK FOAM

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BLOCKSCHAUM



WO 01/98389 A1

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of polyurethane block foam, wherein a polyurethane reactive mixture containing carbon dioxide is suddenly relieved from a pressure above the pressure breaking the equilibrium of the carbon dioxide to a normal pressure, wherein the liquid polyurethane reactive mixture is foamed by releasing dissolved carbon dioxide. The foamed mixture is placed on a substrate and then hardened into block foam, wherein the carbon dioxide or at least one of the components polyol and isocyanate is initially dissolved in the reactive mixture at a pressure that is substantially above the pressure breaking the equilibrium, the pressure is subsequently lowered to a pressure close to the pressure breaking the equilibrium, wherein the pressure falls below the pressure breaking the equilibrium by releasing small amounts of carbon dioxide and forming a microdispersion of bubbles, the components are optionally mixed and a sudden pressure drop to normal pressure occurs before the carbon dioxide released is completely dissolved.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

— insgesamt in elektronischer Form (mit Ausnahme des Kopfbogens); auf Antrag vom Internationalen Büro erhältlich

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Blockschäum beschrieben, wobei eine Kohlendioxid enthaltende Polyurethan-Reaktivmischung plötzlich von einem Druck oberhalb des Gleichgewichtslösungsdruckes des Kohlendioxids auf Normaldruck entspannt wird, wobei die flüssige Polyurethan-Reaktivmischung unter Freisetzung von gelöstem Kohlendioxid aufschäumt, die aufgeschäumte Mischung auf ein Substrat aufgebracht wird und anschließend zum Blockschäum ausgehärtet wird, wobei das Kohlendioxid zunächst bei einem wesentlich oberhalb des Gleichgewichtslösungsdruckes liegenden Druck in der Reaktivmischung oder mindestens einer der Komponenten Polyol und Isocyanat vollständig gelöst wird, der Druck anschließend auf einen Druck nahe des Gleichgewichtslösungsdruckes herabgesetzt wird, wobei zwischenzeitlich der Gleichgewichtslösungsdruck unter Freisetzung geringer Mengen des Kohlendioxids unter Bildung einer Blasen-Mikrodispersion unterschritten wird, gegebenenfalls die Komponenten gemischt werden und die plötzliche Druckherabsetzung auf Normaldruck erfolgt, bevor das freigesetzte Kohlendioxid wieder vollständig aufgelöst wird.

Verfahren zur Herstellung von Blockschaum

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-
5 Blockschaum unter Einsatz von Kohlendioxid als Treibmittel.

Bei derartigen Verfahren wird vorzugsweise flüssiges Kohlendioxid mit vorzugsweise einer der Komponenten, insbesondere der Polyolkomponente, unter Druck vermischt, anschließend die Kohlendioxid gelöst enthaltende Komponente in eine
10 Mischkammer eingeleitet, in der diese mit der anderen Komponente, typischerweise der Isocyanatkomponente, und weiteren Hilfsstoffen vermischt wird. Zur Erzeugung eines gleichmäßigen Schaumes ist es erforderlich, den Druck der Kohlendioxid gelöste enthaltenden Polyol-Isocyanat-Mischung plötzlich auf Normaldruck herabzusetzen, so dass in der Mischung möglichst gleichmäßig eine große Zahl von Blasen-
15 keimen gebildet wird, die zu gleichmäßigen Schaumblasen heranwachsen. Der so erhaltene Flüssigschaum wird auf einem Transportband abgelegt, wo er gegebenenfalls aufgrund der Gegenwart weiterer Schäummittel weiter aufschäumt und ferner aushärtet. Als weiteres Schäummittel kommt insbesondere Wasser, das durch Reaktion mit dem Isocyanat Kohlendioxid bildet, in Frage.

20 Gemäß einer Reihe von Vorschlägen der Anmelderin (EP-A 767 728, EP-A 777 564 und EP-A 794 857) erfolgt die Druckentspannung dadurch, dass die kohlendioxidhaltige Polyol-Polyisocyanat-Mischung durch mehrere, hintereinandergeschaltete Siebe oder Lochplatten mit einer Vielzahl von Durchtrittsöffnungen mit Durchmessern in der Größenordnung von 100 µm gedrückt wird. Typischerweise weisen derartige Siebplatten mehrere 10 000 Bohrungen bzw. Durchgangslöcher auf. Dadurch, dass die Siebe bzw. Siebplatten eng benachbart angeordnet sind, erfolgt die Druckentspannung innerhalb sehr kurzer Zeiträume, wobei jeder der mehreren 10 000 durch die Siebplatte hindurchtretenden Ströme der Polyol-Polyisocyanat-Mischung
25 hohe Schergeschwindigkeiten erfährt, wobei eine hohe und gleichmäßige Blasen-keimdichte von mehreren 100 000 Blasenkeimen pro cm³ in der Mischung erzeugt
30

wird. Aufgrund der durch Druckreduktion erzeugten Übersättigung der Mischung wird eine entsprechende Zahl sehr gleichmäßiger Schaumblasen erzeugt. Die Anzahl der einzusetzenden Siebplatten, die Größe der Durchgangslöcher und der gesamte freie Querschnitt der Siebplatten werden in Abhängigkeit von der herzustellenden Schaumqualität (Kohlendioxidgehalt der Mischung, Schaumdichte, Druck vor der Entspannung) ausgewählt. Eine Variation der Schaumqualität während des laufenden Betriebes, d.h. ohne Austausch von Siebplatten, ist nur begrenzt möglich. Ferner besteht aufgrund des geringen Durchmessers der Sieblöcher das Risiko, dass diese während längerer Betriebszeiten durch in der Polyol-Isocyanat-Mischung vorhandene feine Feststoffpartikel zugesetzt werden.

Ein noch ungelöstes Problem ist die Herstellung füllstoffhaltiger Schäume. Selbst feinstteilige Füllstoffe mit Teilchengrößen von typischerweise $10 \mu\text{m}$ führen aufgrund der Agglomerationsneigung der Füllstoffteilchen zur Verstopfung der Siebe.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Blasenkeimbildung in der Polyol-Isocyanat-Mischung so zu verbessern, dass ein Einsatz feinporiger Siebe nicht erforderlich ist und ferner den Einsatz von Füllstoffen in mit Kohlendioxid geschäumten Polyurethan-Schaumstoffen zu ermöglichen.

Insbesondere ist es eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Schäumen unter Einsatz von Kohlendioxid als Schäummittel bereitzustellen, bei dem der Druck vor der Entspannung auf Normaldruck minimal ist, d.h. bei dem an das Druckhaltevermögen des Schäumorgans (die Siebplatten bzw. Siebe nach den früheren Vorschlägen) minimale Anforderungen gestellt werden können.

Nach den obengenannten früheren Vorschlägen erfolgte die Blasenkeimbildung beim Durchtritt der Polyol-Isocyanat-Mischung durch das Druckhalteorgan. Zur Blasenkeimbildung ist neben einer Übersättigung der Mischung an Kohlendioxid (d.h. der herrschende Druck liegt unterhalb des Gleichgewichtslösungsdruckes) die Erzeugung hoher Schergeschwindigkeiten erforderlich. Diese hohen Schergeschwindigkeiten

treten lediglich im Randbereich der Durchtrittsöffnungen durch das Druckhalteorgan auf. Zur Erzeugung einer hinreichend großen homogenen Blasenkeimzahl war es daher erforderlich, entweder die Durchtrittsöffnungen sehr eng zu wählen, beispielsweise Durchmesser von 50 μm oder weniger vorzusehen, oder aber durch Gestaltung des Druckhalteorgans in Form einer Packung aus mehreren Siebplatten der Mischung mehrfach wechselnd hohe Schergeschwindigkeiten aufzuprägen. So gelingt es, bei Sieblochdurchmessern von 100 bis 120 μm mit 5 bis 7 gestapelten Sieben einen hochwertigen Schaum herzustellen. Sowohl sehr feine Sieblochdurchmesser als auch eine große Zahl von gestapelten Sieben stehen jedoch einer Mitverwendung von Füllstoffen in der Polyol-Isocyanat-Mischung entgegen. Versuche, Siebplatten mit Sieblochdurchmessern von etwa 200 μm einzusetzen, haben bei im Hinblick auf die Verweilzeit der Mischung in dem Druckhalteorgan vertretbarer Anzahl von gepackten Sieben regelmäßig zu unter heutigen Bedingungen kommerziell nicht mehr verwertbaren Schaumqualitäten geführt.

15

Es wurde gefunden, dass es gelingt, in Polyol, das Kohlendioxid gelöst enthält, eine ausreichende Zahl von Blasenkeimen zu erzeugen, wenn das Polyol beim Durchgang durch eine Düse einen ausreichend hohen Druckverlust erleidet. Die Anzahl der gebildeten Blasenkeime ist abhängig von dem Druckverlust beim Durchgang durch die Düse. Eine für die Polyurethan-Schaumherstellung ausreichende Anzahl von Blasenkeimen wird erzeugt, wenn der Druckverlust beim Durchgang durch die Düse mindestens dem 5-fachen Gleichgewichtslösungsdruck des gelösten Kohlendioxids entspricht. Die zugrundeliegenden Experimente wurden an Polyol durchgeführt. Daselbe gilt für Isocyanat und für die Polyol-Isocyanat-Mischung.

25

Unter Nutzung dieser Beobachtungen gelingt es, die Blasenkeimbildung von der Druckentspannung auf Normaldruck zu entkoppeln.

30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Blockschäum, wobei eine Kohlendioxid enthaltende Polyurethan-Reaktivmischung plötzlich von einem Druck oberhalb des Gleichgewichts-

lösungsdruckes des Kohlendioxids auf Normaldruck entspannt wird, wobei die flüssige Polyurethan-Reaktivmischung unter Freisetzung von gelöstem Kohlendioxid aufschäumt, die aufgeschäumte Mischung auf ein Substrat aufgebracht wird und anschließend zum Blockschaum ausgehärtet wird, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

5 das Kohlendioxid zunächst bei einem wesentlich oberhalb des Gleichgewichts-lösungsdruckes liegenden Druck in der Reaktivmischung oder mindestens einer der Komponenten Polyol und Isocyanat vollständig gelöst wird, der Druck anschließend auf einen Druck nahe des Gleichgewichtslösungsdruckes herabgesetzt wird, wobei zwischenzeitlich der Gleichgewichtsdruck unter Freisetzung geringer Mengen des Kohlendioxids unter Bildung einer Blasen-Mikrodispersion unterschritten wird, gegebenenfalls die Kohlendioxid-haltige Komponente mit der anderen Komponente vermischt wird, und die plötzliche Druckherabsetzung auf Normaldruck erfolgt, ohne dass das freigesetzte Kohlendioxid wieder vollständig aufgelöst ist.

10

15 Die Größe des wesentlich oberhalb des Gleichgewichtsdruckes liegenden Druckes vor der ersten Druckreduktion bestimmt die Anzahl der bei der ersten Druckreduktion erzeugten Blasenkeime. Für die Erzeugung eines gleichmäßigen, feinblasigen Blockschaumes ist es erforderlich, in Abhängigkeit von dem Anteil an gelöstem CO₂ etwa 100 000 bis 200 000 Blasenkeime pro cm³ flüssiger Polyol-Polyisocyanat-Mischung zu erzeugen. Dies gelingt im allgemeinen, wenn der Druck vor der ersten Druckreduktion oberhalb des 5-fachen des Gleichgewichtsdruckes des gelösten Kohlendioxids liegt. Vorzugsweise soll der Druck vor der ersten Druckreduktion zwischen dem 8- und 15-fachen des Gleichgewichtsdruckes des gelösten Kohlendioxids liegen. Abgesehen von technologischen Schwierigkeiten der Druckbeherrschung besteht hinsichtlich des Druckes nach oben keine Begrenzung: Je höher der Druck, desto feinblasiger ist der erhaltene Blockschaum.

20

25

30 Im Prinzip ist es möglich, die erste Druckreduktion im Anschluss an die Vermischung von Polyol, Isocyanat und Kohlendioxid vorzunehmen. Allerdings ist es dann erforderlich, das Mischaggregat für die Vermischung von Polyol und Isocyanat bei dem hohen Druck zu betreiben.

Vorzugsweise wird daher das Kohlendioxid in der Polyol-Komponente bei hohem Druck gelöst, und die Kohlendioxid-haltige Polyol-Komponente unter Druckreduktion in die Mischkammer zur Vermischung mit dem Isocyanat eingebracht. Die 5 Druckreduktion kann beim Durchgang durch ein einfaches Druckreduktionsventil, vorzugsweise in Form eines regelbaren Nadelventils, erfolgen. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit beim Durchgang durch das Ventil wird der Druck der Polyol-Kohlendioxid-Mischung kurzzeitig unter den Gleichgewichtslösungsdruck herabgesetzt, wobei durch die gleichzeitig erzeugten hohen Schergeschwindigkeiten Blasen-10 keime erzeugt werden.

Der Mischkammerdruck wird nahe bei dem Gleichgewichtslösungsdruck des Kohlendioxids in der Polyol-Isocyanat-Mischung gehalten. Durch die Vermischung des Kohlendioxid-haltigen Polyols mit dem Isocyanat wird die Kohlendioxid-Konzentration 15 durch die Vermischung im Verhältnis der Mischungskomponenten herabgesetzt. Das Kohlendioxid-haltige Polyol, das in die Mischkammer eingedüst wird, befindet sich bis zur Vermischung mit dem Isocyanat eine hinreichende Zeit zur Ausbildung stabiler Blasenkeime unterhalb des Gleichgewichtslösungsdruckes von Kohlendioxid in Isocyanat. Es ist also an Kohlendioxid übersättigt. Typischerweise ist für die Ausbildung stabiler Blasenkeime, d.h. von Blasenkeimen, die einen ausreichenden Durchmesser besitzen, so dass sie aufgrund der Oberflächenspannung nicht zur Wiederauflösung neigen, ein Zeitraum von 10^{-4} bis 10^{-2} sec erforderlich. 20

Im Falle, dass die erste Druckreduktion nach Vermischung von Polyol und Isocyanat 25 erfolgt, ist dafür Sorge zu tragen, dass der Gleichgewichtslösungsdruck hinreichend lange unterschritten wird. Dies kann durch entsprechend gestaltete Lavaldüsen erreicht werden.

Nach der ersten Druckentspannung soll der Druck möglichst nahe am Gleichgewichtslösungsdruck des gelösten Kohlendioxids in der Polyol-Isocyanat-Mischung 30 liegen, d.h. so wenig oberhalb des Gleichgewichtslösungsdruckes, dass eine Wieder-

auflösung der Blasenkeime vermieden wird und so wenig unterhalb des Gleichgewichtslösungsdruckes, dass ein Blasenkeimwachstum zu Blasengrößen, die zur Koagulation neigen, vermieden wird.

5 Vorzugsweise soll der Gleichgewichtslösungsdruck um weniger als eine Druckdifferenz Δp in bar von 0,5/t überschritten werden, wobei t die Zeit in Sekunden bezeichnet, die zwischen der ersten und zweiten Druckherabsetzung verstreicht. Die erforderliche Zeit zwischen der ersten Druckreduktion und der zweiten Druckreduktion ist durch das Apparatevolumen (Mischkammer und Rohrleitungen) zwischen dem ersten
10 und zweiten Druckherabsetzungsorgan und der Durchsatzmenge an Polyol-Polyisocyanat-Mischung bestimmt. Typischerweise beträgt diese Zeit 0,5 bis 6 Sekunden, vorzugsweise 2 bis 4 Sekunden.

15 Die Unterschreitung des Gleichgewichtslösungsdruckes zwischen der ersten und zweiten Druckreduktion soll vorzugsweise weniger als 5 %, besonders bevorzugt weniger als 3 %, insbesondere bevorzugt weniger als 2 %, des Gleichgewichtslösungsdruckes betragen. In diesem Falle bleiben die Blasenkeimdurchmesser auch für den Fall der Einstellung eines Gleichgewichtes deutlich unter 100 μm , so dass eine Koagulation von Blasenkeimen im wesentlichen nicht erfolgt.

20 Typischerweise soll demgemäß bei einer Polyol-Isocyanat-Mischung, die 4 Gew.-Teile Kohlendioxid auf 100 Gew.-Teile Polyol enthält und deren Gleichgewichtslösungsdruck etwa 5 bar beträgt, der Gleichgewichtslösungsdruck um weniger als 0,1 bar über- oder unterschritten werden. Schwankungen ergeben sich aus der unterschiedlichen Kohlendioxid-Löslichkeit in unterschiedlichen Rohstoffqualitäten sowie
25 spezifischen apparativen Gegebenheiten.

30 Ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung ist demgemäß eine sensible Einstellung und Einhaltung des Druckes der Polyol-Isocyanat-Mischung zwischen der ersten und zweiten Druckreduktion. Hierfür stehen eine Reihe von Möglichkeiten zur Verfügung: Eine Möglichkeit besteht darin, die Einhaltung des Gleichgewichts-

lösungsdruckes über das Druckreduktionsorgan der ersten Druckreduktion einzustellen. Ferner besteht die Möglichkeit, die Mengenströme der Komponenten so einzustellen, dass bei vorhandenen apparativen Gegebenheiten der Gleichgewichtslösungsdruck zwischen erster und zweiter Druckreduktion gewährleistet wird. Bevorzugt wird der Gleichgewichtslösungsdruck durch Einsatz eines Druckreduktionsorgans mit variablem Druckhaltevermögen für die zweite Druckreduktion gewährleistet.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Druckhalteorgan für die Verschäumung von Kohlendioxid unter Druck gelöst enthaltenden, gegebenenfalls füllstoffhaltigen Polyol-Polyisocyanat-Mischungen, enthaltend an einem Gehäuseauslass quer zur Strömungsrichtung der Mischung zwei parallele Siebplatten, deren Abstand zueinander zwischen 0,1 und 0,3 mm regelbar ist, mit folgenden Merkmalen:
10 die Siebplatten weisen ein regelmäßiges Sieblochraster mit gleichem Rasterabstand auf,
15 wobei die beiden Raster um eine halbe Rasterperiode gegeneinander versetzt sind, die Lochdichte der stromab gelegenen Siebplatte beträgt 1,5 und 5 pro cm^2 , die freie Querschnittsfläche der stromauf gelegenen Siebplatte beträgt zwischen 1,5 und 4 % bezogen auf den Gesamtquerschnitt der Siebplatten, und
20 die freie Querschnittsfläche der stromab gelegenen Siebplatte beträgt zwischen 10 und 30 % bezogen auf den Gesamtquerschnitt der Siebplatten.

Vorzugsweise wird das Druckhalteorgan durch zwei Siebplatten gebildet, die je ein drei- bzw. vierzähliges Sieblochraster aufweisen.

25 Weiter bevorzugt wird das Druckhalteorgan durch eine stromauf gelegene Siebplatte mit Sechseck-Lochraster und durch eine stromab gelegene Siebplatte mit Dreiecksiebraster gebildet, so dass die Lochdichte der stromauf gelegenen Siebplatte doppelt so hoch ist wie die stromab gelegene Siebplatte. "Stromauf" bzw. "stromab" bezieht sich jeweils auf den Abstandsspalt zwischen den Siebplatten.

Besonders bevorzugt weisen die Durchgangslöcher der stromab gelegenen Siebplatte in Strömungsrichtung konische Erweiterungen auf, insbesondere bevorzugt derart, dass der Siebplattenauslass, d.h. die Unterseite der Platte, aus scharfen Kanten gebildet wird, so dass keine Strömungsnester gebildet werden.

5

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Figuren näher erläutert.

Fig. 1 zeigt schematisch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

10

Fig. 2 erläutert prinzipiell die Druck- und Konzentrationsverhältnisse bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

15

Fig. 3 zeigt eine Darstellung des erfindungsgemäß einsetzbaren zweiten Druckreduktionselementes.

Fig. 4 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform des zweiten Druckreduktionselementes in detaillierter Form.

20

Fig. 1 zeigt ein Mischaggregat 1 zur Vermischung von Polyol und Isocyanat, das beispielhaft in Form eines Stachelmischers dargestellt ist. Dem Mischaggregat wird einerseits über Leitung 24 Polyol, das Kohlendioxid gelöst enthält, zugeführt. Das Polyol befindet sich auf einem Druck von mindestens dem 5-fachen Gleichgewichtslösungsdruck des gelösten Kohlendioxides, beispielsweise bei einem Druck von 30 bis 150 bar. Über das Druckreduktionsventil 25 wird das Polyol in das Mischaggregat unter Druckreduktion eingeleitet.

25

Die Lösung des Kohlendioxids im Polyol kann beispielsweise in einem statischen Mischer 23 erfolgen, dem über Pumpen 21 und 22 Polyol und flüssiges Kohlendioxid zugeführt werden. Das Polyol kann feinteilige Füllstoffe, wie beispielsweise Melaminharze, enthalten. Über Leitung 24 können dem Polyol Additive, wie bei-

spielsweise Schaumstabilisatoren, zugeführt werden. Über Leitung 34 wird mittels Pumpe 31 Isocyanat in das Mischaggregat 1 eingeleitet. Ferner können über Leitungen 15 und 16 weitere Additive in die Mischkammer eingeleitet werden. Die nach Vermischung erhaltene Kohlendioxid-haltige Polyol-Isocyanat-Mischung wird anschließend durch das zweite Druckhalteorgan 11 auf Atmosphärendruck entspannt. Das Druckhalteorgan 11 gewährleistet den Druck im Mischaggregat 11. Dieser soll erfindungsgemäß etwa dem Gleichgewichtslösungsdruck des über Leitung 24 zugeführten Kohlendioxids in der Polyol-Isocyanat-Mischung entsprechen. Zur Druckregelung kann am Ausgang des Mischaggregates bzw. in dem Druckhalteorgan 11 eine Druckmessvorrichtung vorgesehen sein, so dass in Abhängigkeit von dem herrschenden Druck das Druckreduktionsventil 25 oder, wenn ein regelbares zweites Druckhalteorgan 11 eingesetzt wird, dieses zweite Druckhalteorgan geregelt werden. Alternativ oder zusätzlich zur Druckregelung kann ferner zwischen Mischaggregat 1 und dem zweiten Druckhalteorgan 11 ein Schauglas 12 vorgesehen sein, das es erlaubt, die Polyol-Isocyanat-Mischung zu beobachten. Vorzugsweise soll die Polyol-Isocyanat-Mischung eine leichte Trübung durch Schaumbläschen aufweisen, die durch weniger als vorzugsweise 2 % des gelösten Kohlendioxids gebildet sind. Das Schauglas 12 besteht vorzugsweise aus zwei parallelen Glasplatten, zwischen denen die Kohlendioxid-haltige Polyol-Isocyanat-Mischung hindurchströmt. Durch Beleuchtung auf einer Seite kann das Streulicht auf der anderen Seite durch einen Fotodetektor gemessen werden und das Messsignal zur Steuerung der Druckhalteorgane 25 und/oder 11 herangezogen werden.

Fig. 2 erläutert qualitativ den Druckverlauf beim Durchgang durch die erfindungsgemäße Vorrichtung. Die punktierte Linie gibt den aktuellen Druck P_a in den verschiedenen Elementen der Vorrichtung (Bezugszeichen wie in Fig. 1) an. Die strichlierte Linie gibt den Gleichgewichtslösungsdruck P_e für das gelöste Kohlendioxid an. In Leitung 24 herrscht ein aktueller Druck, der mindestens das 5-fache des Gleichgewichtslösungsdruckes beträgt. Das Kohlendioxid-haltige Polyol wird aus der Leitung 24 durch das Druckreduktionsorgan 25 in die Mischkammer 1 eingedüst. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit durch die Düse 25 wird der Druck kurzzeitig sehr

stark unter den Gleichgewichtslösungsdruck abgesenkt, wobei eine Vielzahl von Blasenkeimen erzeugt wird. Innerhalb der Mischkammer 1 soll erfindungsgemäß der aktuelle Druck etwa dem Gleichgewichtslösungsdruck entsprechen. Dieser liegt entsprechend der Verdünnung der Kohlendioxidkonzentration aufgrund der Vermischung mit dem Isocyanat etwa um einen Faktor 1,5 bis 1,8 niedriger als der Gleichgewichtslösungsdruck in Leitung 24. Da das Kohlendioxid-haltige Polyol beim Eintritt in das Mischaggregat noch nicht mit dem Isocyanat vermischt ist, liegt der Gleichgewichtslösungsdruck bis zur Vermischung oberhalb des aktuellen Druckes, so dass in der Düse 25 erzeugte Keimblasen zunächst wachsen können, bis 5 diese einen Durchmesser von oberhalb beispielsweise $10 \mu\text{m}$ aufweisen. Beim Durchgang durch das zweite Druckentspannungselement 11 fällt der aktuelle Druck aufgrund der Strömungsgeschwindigkeit kurzzeitig stark ab und erreicht nach dem Durchgang durch das Druckhalteorgan 11 Atmosphärendruck, wobei der Hauptteil des noch gelösten Kohlendioxids freigesetzt wird. Erfindungsgemäß wesentlich ist, 10 dass der in der Mischkammer 1 herrschende Druck etwa dem Gleichgewichtslösungsdruck des gelösten Kohlendioxids in der Polyol-Isocyanat-Mischung entspricht. Die Druckabweichung vom Gleichgewichtslösungsdruck nach oben soll so gering sein, dass die in dem Druckreduktionsventil 25 erzeugten Keimblasen bis zum Durchgang der Mischung durch das Druckhalteorgan 11 nicht wieder aufgelöst 15 werden, und andererseits soll der aktuelle Druck so wenig unterhalb des Gleichgewichtslösungsdruckes liegen, dass nicht mehr als vorzugsweise 2 % des gelösten Kohlendioxids freigesetzt werden.

20

Fig. 3 zeigt ein erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbares Druckhalteorgan mit einstellbarem Druckhaltevermögen. Dieses besteht aus einem Gehäuse 2 im Anschluss 25 an die Zuleitung 10 von dem Mischaggregat. In dem Gehäuse 2 sind eine obere Siebplatte 3 und eine untere Siebplatte 4 angeordnet, wobei sich zwischen den Siebplatten ein einstellbarer Spalt 5 befindet. Durch die Einstellung der Höhe des Spaltes 5 wird der Strömungsquerschnitt von den Bohrungen der Siebplatte 3 zu den Bohrungen der Siebplatte 4 und damit das Druckhaltevermögen verändert. Dem Fachmann ist eine 30 Vielzahl von Möglichkeiten geläufig, wie die Veränderung der Höhe des Spaltes 5

realisiert werden kann. In der beispielhaft gezeigten Darstellung ist die obere Siebplatte 3 mit dem Gehäuseteil 31 mittels Schrauben 32 flüssigkeitsdicht verschraubt. Die untere Siebplatte 4 ist mit dem Halterung 41 über Schrauben 42 verschraubt. Der Halterung 41 wird mittels Flansch 51, der mit dem Gehäuse 2 verschraubt ist, gehalten. Der Flansch 51 ist vermöge der Kugel- bzw. Walzenlager 52 gegen den Halterung 41 drehbar, wobei durch Verdrehen des Flansches 51 die Höhe des Spaltes 5 verändert wird. Die Veränderung der Höhe des Spaltes 5 kann durch einen am Flansch 51 angreifenden elektrischen Antrieb 53 bewirkt werden.

Fig. 4 zeigt in größerem Detail einen Abschnitt aus den Siebplatten 3 und 4 gemäß Fig. 3. Dabei zeigt Fig. 4a eine Aufsicht auf die Siebplatten in axialer Richtung und Fig. 4b einen Schnitt A-A durch Fig. 4a. Die obere und untere Siebplatte 3 und 4 weisen jeweils in einem regelmäßigen Raster angeordnete Bohrungen 31 bzw. 41 auf, wobei die beiden Lochraster um eine halbe Rasterperiode versetzt sind. Dargestellt ist ein bevorzugtes quadratisches Raster. Die Lochdichte beider Raster soll etwa 1,5 bis 4 Löcher pro cm^2 betragen. Die offene Querschnittsfläche der oberen Siebplatte 3, d.h. der freie Querschnitt aller Bohrungen 31, beträgt vorzugsweise 1,5 bis 4 % der Gesamtfläche der Siebplatte. Die freie Durchtrittsfläche der unteren Siebplatte, d.h. die Summe der Bohrungen 41, beträgt vorzugsweise 12 bis 30 % bezogen auf den Gesamtquerschnitt der Siebplatten. Der Spalt 5 zwischen den Siebplatten ist vorzugsweise zwischen einer Spalthöhe von 0,1 bis 0,3 mm verstellbar.

Vorzugsweise sind die Bohrungen 41 zur Austrittsseite des Polyol-Isocyanat-Kohlendioxid-Gemisches hin konisch aufgebohrt, insbesondere bevorzugt konisch überlappend derart aufgebohrt, dass unterhalb der Platte keine Strömungsnester entstehen können.

Weiter bevorzugt weisen die Bohrungen 31 und 41 auf ihrer jeweils dem Spalt 5 zugewandten Seite Abkantungen 33 bzw. 43 auf, die den Eintritt bzw. den Austritt der Polyol-Isocyanat-Kohlendioxid-Mischung begünstigen.

Typischerweise kann der Durchsatz an Polyol-Isocyanat-Kohlendioxid-Mischung durch die Siebplatten derart gewählt werden, bzw. die Größe der Siebplatten in Bezug auf einen vorgegebenen Durchsatz so gewählt werden, dass die Geschwindigkeit beim Durchtritt durch die Bohrungen 41 der unteren Siebplatte 4 zwischen 1 und 5 3 m/sec liegt.

Fig. 5 zeigt eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Siebplatten des erfindungsgemäßen regelbaren Druckhalteorgans. Die obere Siebplatte 3 weist ein regelmäßiges sechseckiges Lochraster mit Bohrungen 31 auf. Die untere Siebplatte 4 weist ein regelmäßiges dreizähliges Lochraster mit gleicher Rasterperiode mit 10 Bohrungen 41 auf.

Die beiden Siebplatten sind so zueinander angeordnet, dass die Lochraster um eine halbe Rasterperiode gegeneinander versetzt sind, so dass jedes Abströmloch 41 von 15 6 Zuströmlöchern 31 zum Spalt 5 umgeben ist. Hierdurch wird eine gleichmäßige Anströmung des Abströmloches 41 in Spalt 5 erreicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Blockschaum wobei eine Kohlendioxid enthaltende Polyurethan-Reaktivmischung plötzlich von einem Druck oberhalb des Gleichgewichtslösungsdruckes des Kohlendioxids auf Normaldruck entspannt wird, wobei die flüssige Polyurethan-Reaktivmischung unter Freisetzung von gelöstem Kohlendioxid aufschäumt, die aufgeschäumte Mischung auf ein Substrat aufgebracht wird und anschließend zum Blockschaum ausgehärtet wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlendioxid zunächst bei einem wesentlich oberhalb des Gleichgewichtslösungsdruckes liegenden Druck in der Reaktivmischung oder mindestens einer der Komponenten Polyol und Isocyanat vollständig gelöst wird, der Druck anschließend auf einen Druck nahe des Gleichgewichtslösungsdruckes herabgesetzt wird, wobei zwischenzeitlich der Gleichgewichtslösungsdruck unter Freisetzung geringer Mengen des Kohlendioxids unter Bildung einer Blasen-Mikrodispersion unterschritten wird, gegebenenfalls die Komponenten gemischt werden und die plötzliche Druckherabsetzung auf Normaldruck erfolgt, bevor das freigesetzte Kohlendioxid wieder vollständig aufgelöst wird.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck wesentlich oberhalb des 5-fachen Gleichgewichtslösungsdruckes liegt.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Druckherabsetzung von wesentlich oberhalb des Gleichgewichtslösungsdruckes auf nahe des Gleichgewichtslösungsdruckes mittels einer Düse unter Erzeugung hoher Strömungs- und Schergeschwindigkeiten erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Düse als regelbare Ringschlitzdüse (Nadelventil) ausgebildet ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlendioxid unter hohem Druck in der Polyolkomponente gelöst wird, die Polyolkomponente in ein Mischaggregat zur Vermischung mit der Isocyanatkomponente unter Druckverminderung auf nahe des Gleichgewichts-lösungsdruckes in der Reaktivmischung eingedüst wird und die Reaktivmischung nach Verlassen des Mischaggregates auf Normaldruck entspannt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Zeitraum zwischen der ersten Druckherabsetzung und der zweiten Druckherabsetzung 0,3 bis 6 Sekunden beträgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck nahe des Gleichgewichtslösungsdruckes diesen weniger als Δp in bar gleich $0,5/t$ übersteigt, wobei t die Zeit in Sekunden die zwischen der ersten und zweiten Druckherabsetzung bezeichnet.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck nahe des Gleichgewichtslösungsdruckes diesen um weniger als 5 % unterschreitet.
25. 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Regelung des Druckes vor der zweiten Druckentspannung durch Regelung der Komponentenmengenströme erfolgt.
30. 11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckherab-
setzung auf Normaldruck in einem Druckhalteorgan mit (bezogen auf kon-
stanten Mengenstrom) regelbarem Druckhaltevermögen erfolgt und die

Druckregelung vor der zweiten Druckherabsetzung durch Regelung des Druckhaltevermögens des Druckhalteorgans erfolgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktivmischung feinteilige Füllstoffe enthält.
5
13. Druckhalteorgan für die Verschäumung von Kohlendioxid unter Druck gelöst enthaltenden gegebenenfalls füllstoffhaltigen Polyol-Polyisocyanat-Mischungen enthaltend an einem Gehäuseauslaß quer zur Strömungsrichtung der Mischung zwei parallele Siebplatten, deren Abstand zueinander zwischen 0,1 und 0,3 mm regelbar ist, mit folgenden Merkmalen:
10
die Siebplatten weisen ein regelmäßiges Sieblochraster mit gleichem Rasterabstand auf,
wobei die beiden Raster um eine halbe Rasterperiode gegeneinander versetzt sind,
15
die Lochdichte der stromab gelegenen Siebplatte beträgt 1,5 und 5 pro cm^2 ,
die freie Querschnittsfläche der stromauf gelegenen Siebplatte beträgt zwischen 1,5 und 4 % bezogen auf den Gesamtquerschnitt der Siebplatten, und
20
die freie Querschnittsfläche der stromab gelegenen Siebplatte beträgt zwischen 10 und 30 % bezogen auf den Gesamtquerschnitt der Siebplatten.
14. Druckhalteorgan nach Anspruch 13, wobei die Durchgangslöcher der Siebplatten zum Abstandspalt hin entkantet sind.
25
15. Druckhalteorgan nach Anspruch 14, wobei die Entkantung der stromauf gelegenen Siebplatte einem Rundungsradius von 0,2 bis 0,5 mm entspricht.
16. Druckhalteorgan nach einem der Ansprüche 13 bis 15, wobei die Sieblochbohrungen der stromab gelegenen Siebplatte auf der druckfreien Seite konisch überlappend erweitert sind.
30

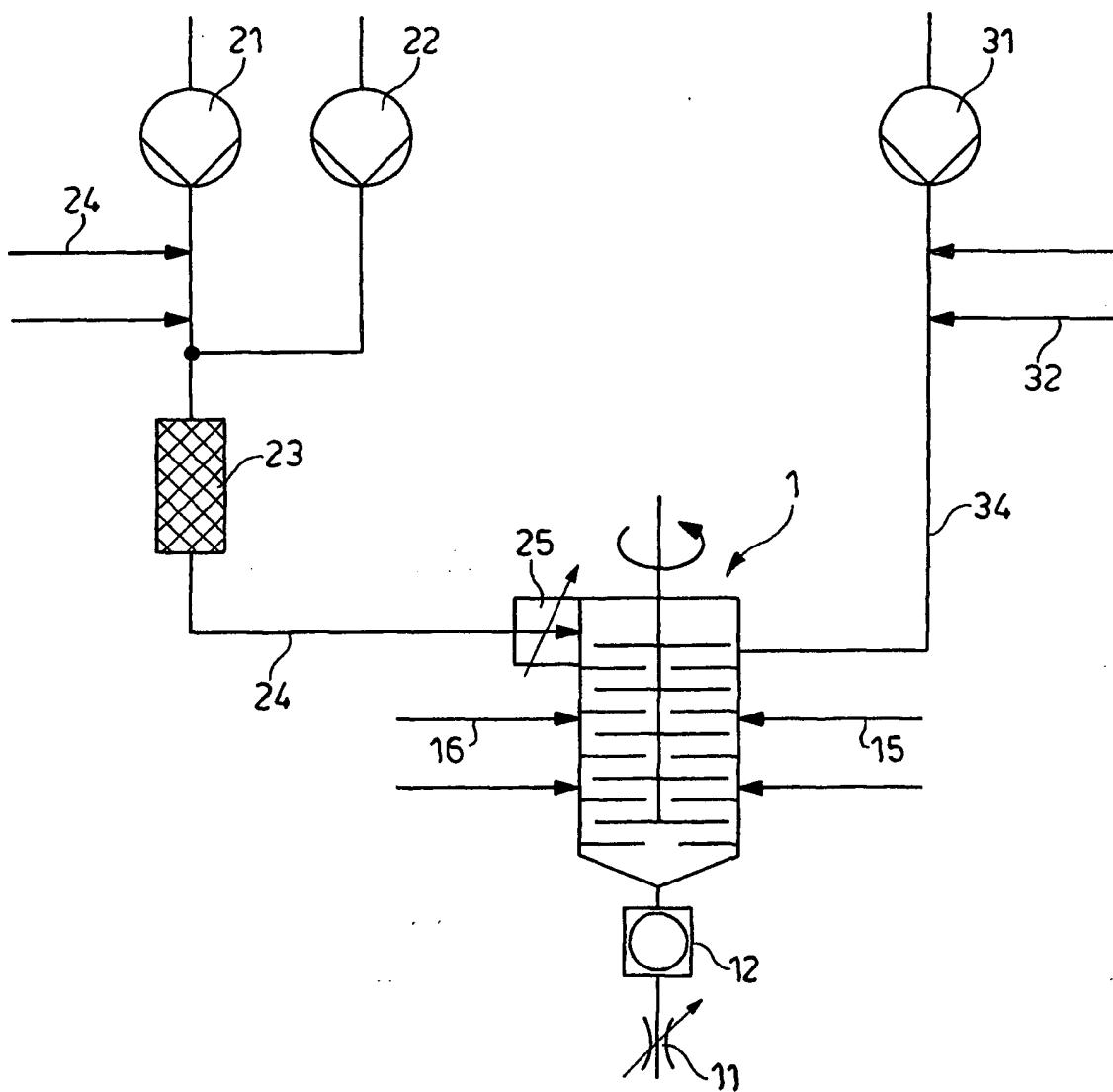
17. Druckhalteorgan nach einem der Ansprüche 14 bis 17, wobei beide Siebplatten ein drei- bzw. vierzähliges Siebhochraster mit gleicher Zähligkeit aufweisen.

5

18. Druckhalteorgan nach einem der Ansprüche 14 bis 17, wobei die stromauf gelegene Siebplatte ein Sechseck-Lochraster und die stromab gelegene Siebplatte ein Dreieck-Lochraster aufweist.

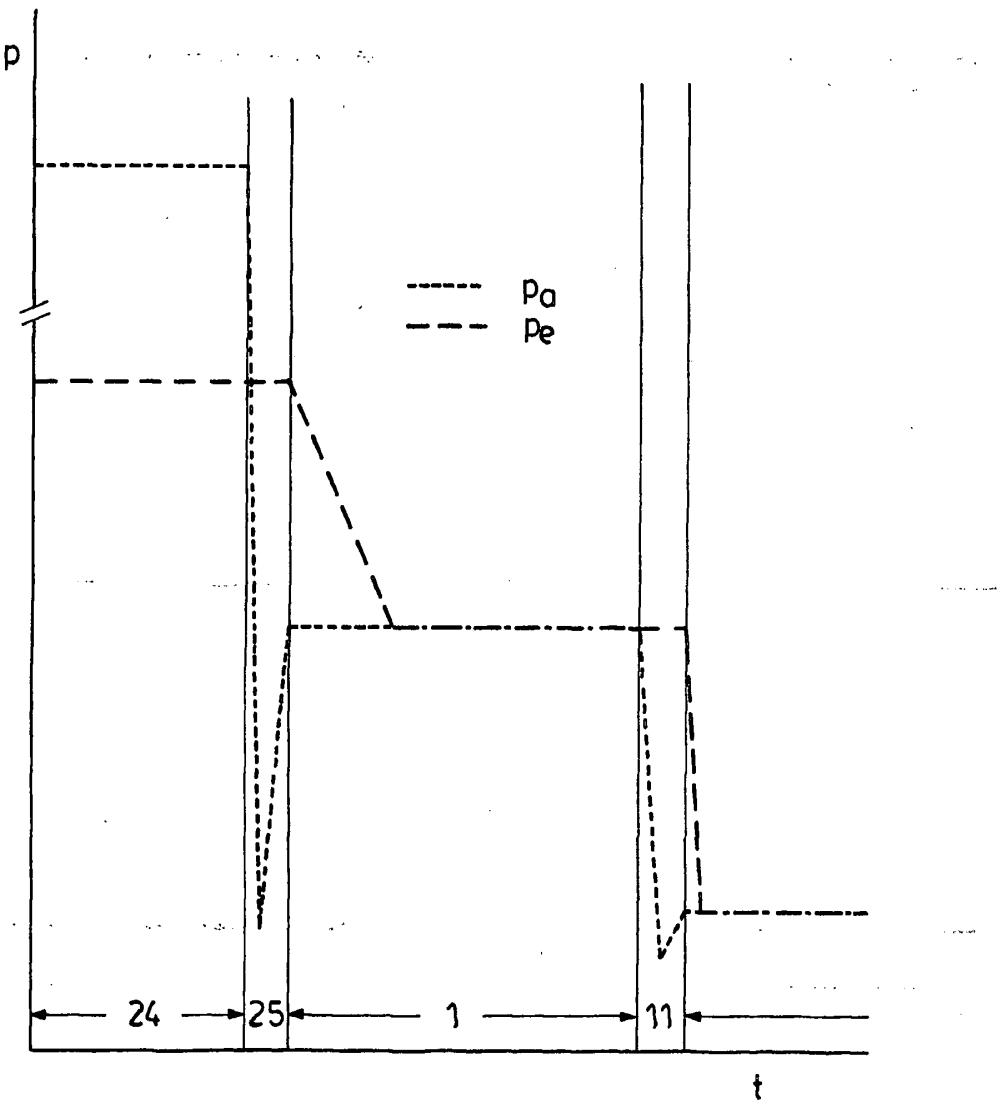
- 1 / 5 -

Fig. 1

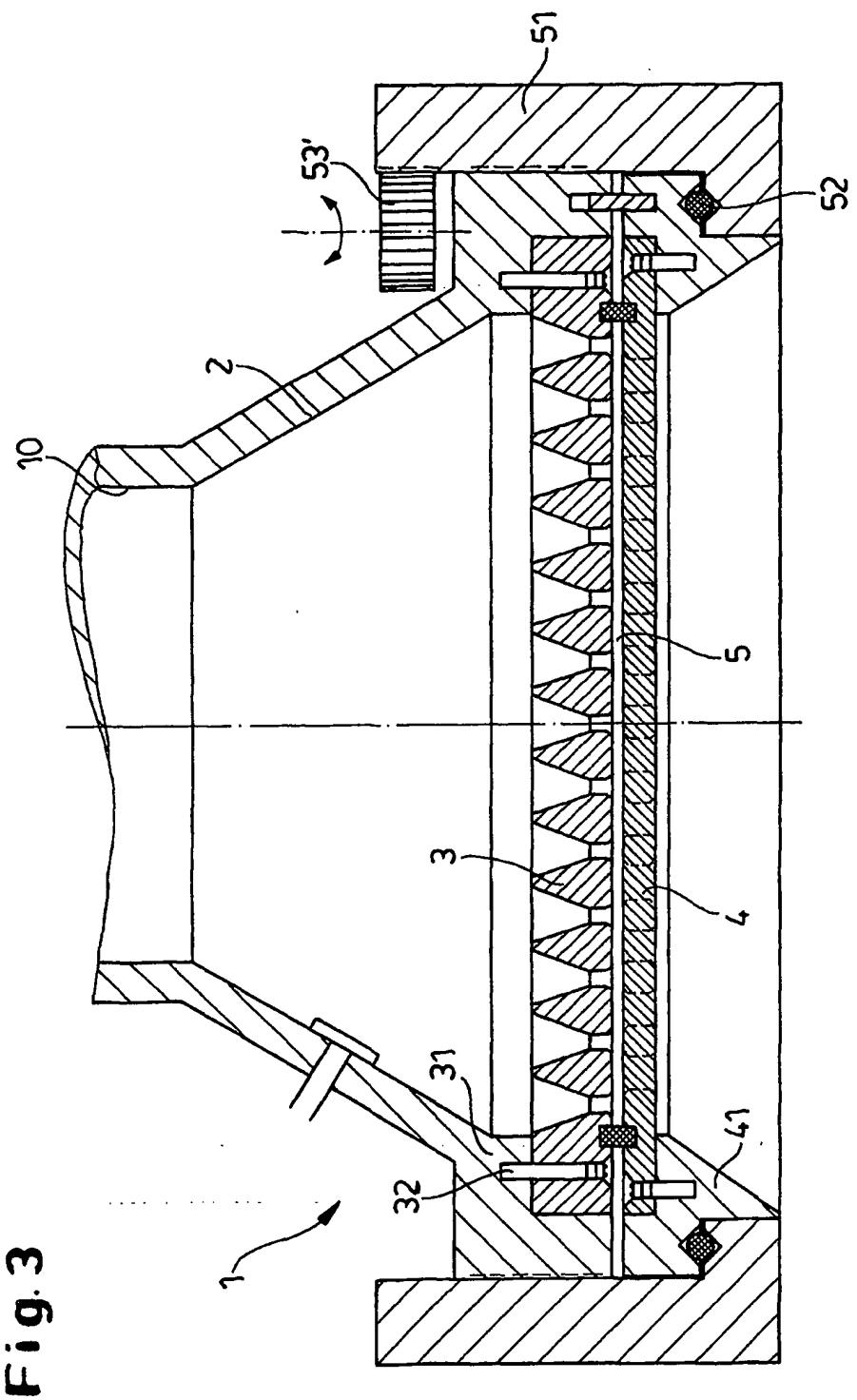


- 2 / 5 -

Fig. 2



- 3 / 5 -



- 4 / 5 -

Fig. 4a

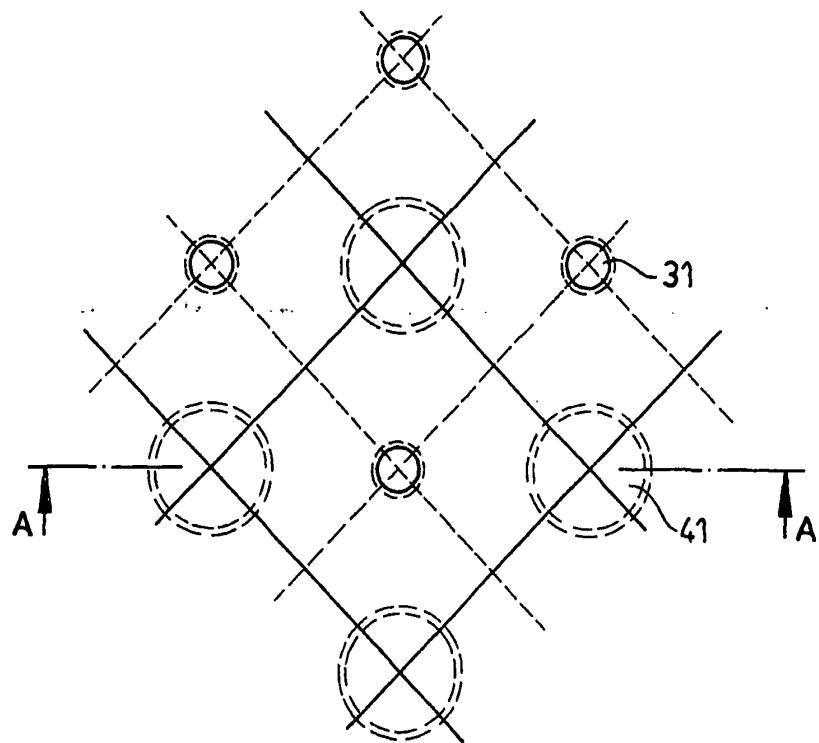
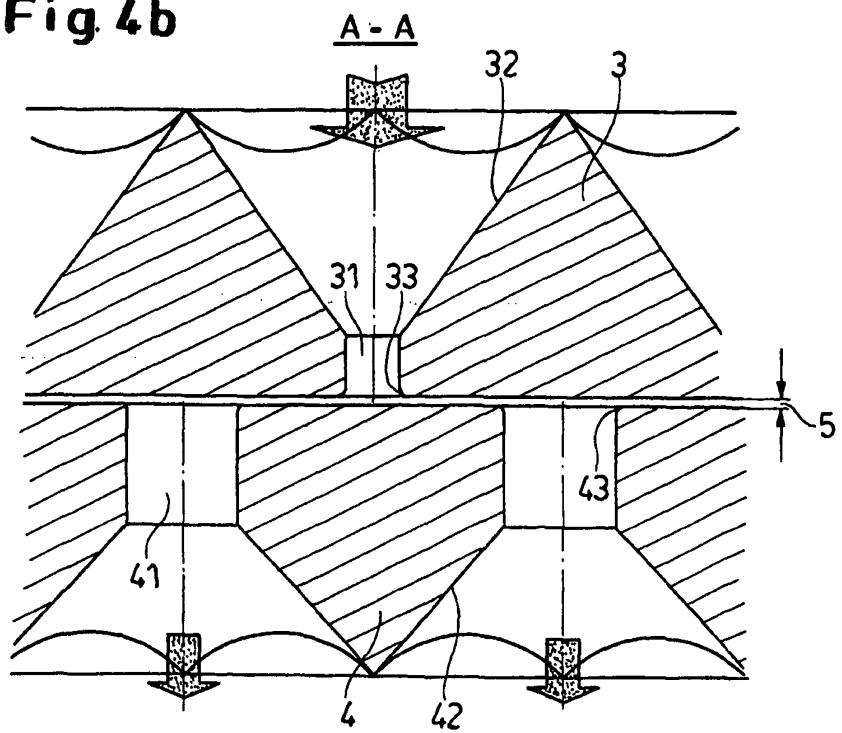
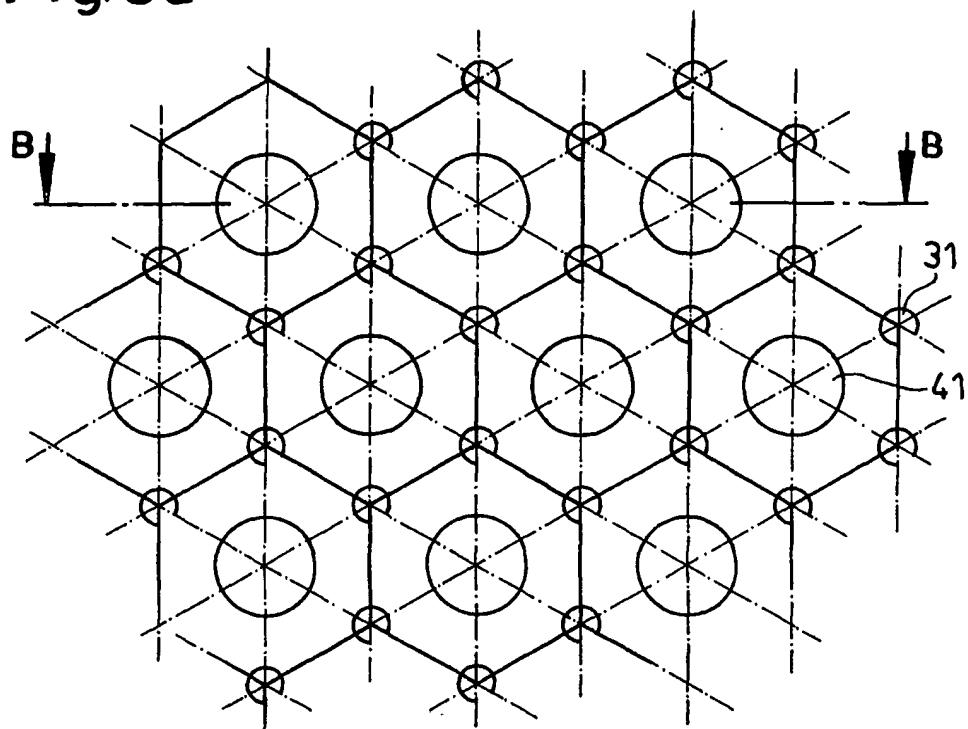
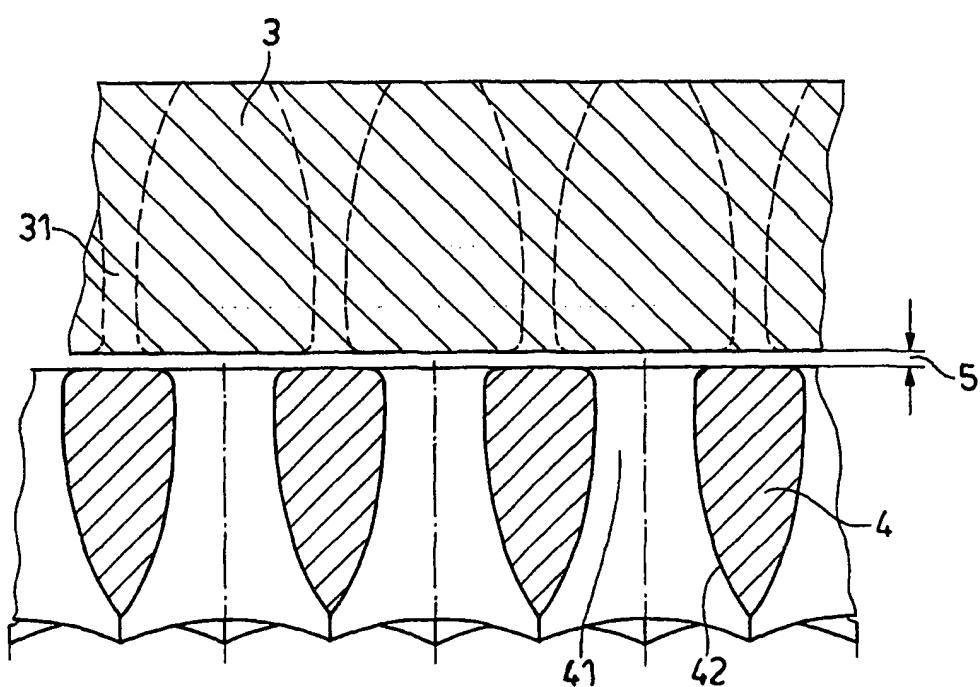


Fig. 4b



- 5 / 5 -

Fig. 5a**Fig. 5b**B - B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP.01/06524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B29C44/34 B29C44/46 C08G18/14 C08J9/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B29C C08G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 02376 A (BAYER/MASCHINENFABRIK HENNECKE) 1 February 1996 (1996-02-01) page 2, line 22 -page 4, line 24; claim 1	1
A	US 5 883 143 A (EIBEN ET AL) 16 March 1999 (1999-03-16) column 2, line 27 -column 3, line 50; claim 1	1
A	DE 44 25 317 A (BAYER) 25 January 1996 (1996-01-25) cited in the application column 2, line 14 -column 3, line 59; claim 1	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 November 2001

Date of mailing of the international search report

15/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/06524

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9602376	A 01-02-1996	DE	4425319 A1	25-01-1996
		DE	4445790 A1	27-06-1996
		AU	2927295 A	16-02-1996
		WO	9602376 A1	01-02-1996
		EP	0804328 A1	05-11-1997
		ZA	9505926 A	21-02-1996
US 5883143	A 16-03-1999	NONE		
DE 4425317	A 25-01-1996	DE	4425317 A1	25-01-1996
		AU	2927395 A	16-02-1996
		DE	59503878 D1	12-11-1998
		WO	9602377 A1	01-02-1996
		EP	0777564 A1	11-06-1997
		ES	2123266 T3	01-01-1999
		SI	777564 T1	31-12-1998
		ZA	9505927 A	21-02-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. - nationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/06524

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B29C44/34 B29C44/46 C08G18/14 C08J9/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B29C C08G C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI, Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 02376 A (BAYER/MASCHINENFABRIK HENNECKE) 1. Februar 1996 (1996-02-01) Seite 2, Zeile 22 -Seite 4, Zeile 24; Anspruch 1 ----	1
A	US 5 883 143 A (EIBEN ET AL) 16. März 1999 (1999-03-16) Spalte 2, Zeile 27 -Spalte 3, Zeile 50; Anspruch 1 ----	1
A	DE 44 25 317 A (BAYER) 25. Januar 1996 (1996-01-25) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 14 -Spalte 3, Zeile 59; Anspruch 1 ----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erschelen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
2. November 2001	15/11/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bourgonje, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Ir - Nationales Aktenzeichen

DE/EP 01/06524

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9602376	A	01-02-1996	DE	4425319 A1	25-01-1996
			DE	4445790 A1	27-06-1996
			AU	2927295 A	16-02-1996
			WO	9602376 A1	01-02-1996
			EP	0804328 A1	05-11-1997
			ZA	9505926 A	21-02-1996
US 5883143	A	16-03-1999	KEINE		
DE 4425317	A	25-01-1996	DE	4425317 A1	25-01-1996
			AU	2927395 A	16-02-1996
			DE	59503878 D1	12-11-1998
			WO	9602377 A1	01-02-1996
			EP	0777564 A1	11-06-1997
			ES	2123266 T3	01-01-1999
			SI	777564 T1	31-12-1998
			ZA	9505927 A	21-02-1996

THIS PAGE BLANK (USPTO)